

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-265787  
(P2002-265787A)

(43)公開日 平成14年9月18日(2002.9.18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページコード(参考)
C 0 8 L	83/07	C 0 8 L	83/07
	83/05		83/05
G 0 2 B	1/04	G 0 2 B	1/04

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-62281(P2001-62281)

(22)出願日 平成13年3月6日(2001.3.6)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 米田 壽紀

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内

(72)発明者 山谷 正明

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内

(74)代理人 100084308

弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 付加硬化型シリコーン樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 硬化後の硬化物が、透明で、高強度特に高曲げ強度を有し、かつ高硬度である付加硬化型シリコーン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A)1分子中にフェニル基と2個以上のアルケニル基とを含有する特定のオルガノポリシロキサン 100重量部

(B)1分子中にフェニル基と2個以上のSiH基とを含有する特定のオルガノハイドロジェンポリシロキサン 1~100重量部

(C)ヒドロシリル化反応用触媒 有効量を含有することを特徴とする付加硬化型シリコーン樹脂組成物。

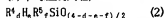
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)平均組成式(1)



(式中、 $R^1$ はフェニル基、 $R^2$ は炭素原子数2~10のアルケニル基、 $R^3$ はフェニル基及びアルケニル基以外の一価の炭化水素基、水酸基及びアルコキシ基より選択される一価の基であり、 $a$ 、 $b$ 及び $c$ は、 $0.5 \leq a \leq 1.0$ 、 $0.2 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.8$ かつ $1.0 < a+b+c < 2.0$ を満足する正数である。)で表され、1分子中にフェニル基と2個以上のアルケニル基とを含有し、全Si原子に対する $=Si-R^1$ 基及び $R^2SiO_{3/2}$ 単位( $R^1$ 又は $R^3$ )を構成するSi原子の合計の割合が70mol%以上であるオルガノシリロキシサン 100重量部

(B)平均組成式(2)



(式中、 $R^4$ はフェニル基、 $R^5$ はフェニル基以外の一価の炭化水素基、水酸基及びアルコキシ基より選択される一価の基であり、 $d$ 、 $e$ 及び $f$ は、 $0.4 \leq d \leq 1.0$ 、 $0.5 \leq e \leq 0.8$ 、 $0.7 \leq f \leq 1.2$ かつ $1.8 < d+e+f < 3.0$ を満足する正数である。)で表される1分子中にフェニル基と2個以上のSiH基とを含有するオルガノハイドロジェンポリシリロキシサン 1~100重量部

(C)ヒドロシリル化反応用触媒 有効量

を含有することを特徴とする付加硬化型シリコン樹脂組成物。

【請求項2】 平均組成式(1)で表わされるオルガノシリロキシサン及び平均組成式(2)で表されるオルガノハイドロジェンポリシリロキシサンの各屈折率が1.47~1.57であることを特徴とする請求項1に記載の付加硬化型シリコン樹脂組成物。

【請求項3】 平均組成式(1)で表されるオルガノシリロキシサンの屈折率と平均組成式(2)で表されるオルガノハイドロジェンポリシリロキシサンの屈折率の差が0.08以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の付加硬化型シリコン樹脂組成物。

【請求項4】 キートップ用であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の付加硬化型シリコン樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか1項に記載された付加硬化型シリコン樹脂組成物を熱硬化させて得られる硬化物。

【請求項6】 曲げ強度(JIS K6911)が29.4MPa(3.00kgf/mm<sup>2</sup>)以上であることを特徴とする請求項5に記載の硬化物。

【請求項7】 バーコル硬度計で測定(JIS K7060)した硬度(ショアD)が60以上であることを特徴とする請求項5に記載の硬化物。

【請求項8】 波長589nmの光の透過率が85%以上であることを特徴とする請求項5に記載の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気・電子機器、OA機器、精密機器等の各種分野で有用な付加硬化型シリコン樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】シリコン樹脂は、耐熱・耐寒性、電気絶縁性、耐候性、親水性、透明性等に優れた樹脂として広く知られており、電気・電子機器、OA機器、自動車、精密機器、建築材料等の各種分野で使用されている。

【0003】また、近年、特に透明な有機材料は加工性、軽量化、低コスト、耐衝撃性等の点から例えば光学用レンズ等の分野で無機ガラス材料に変わる材料として期待されている。中でもシリコン系の樹脂は透明性、光学特性等において他の有機材料に比べて優れており、無機ガラス材料等の代替材料としての期待は高い。

【0004】シリコン樹脂のなかでも、特開平11-1619号公報に開示されているような付加硬化型シリコン樹脂組成物は無溶剤型で溶剤型の縮合硬化型シリコンワニス等に比べて成形性が良いこと、溶剤をほとんど含まないために環境にやさしいこと等の長所を備えている。また、シリコン樹脂はその成形性の良さからキートップ用組成物としても使用されているが、携帯電話等の小型かつ軽量化機器への使用にはキートップ部材の薄型化が必要とされており、キートップ用の組成物のさらなる強度の改善が望まれている。

【0005】しかし、特開平11-1619号公報に開示されているようなシリコン樹脂組成物は強度の点で上記のような用途に耐えうる材料となっていないのが現実である。

【0006】

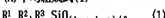
【発明が解決しようとする課題】上に述べたような期待に応えるべく、本発明の目的は、硬化後の硬化物が、透明で、高強度特に高曲げ強度を有し、かつ高硬度である付加硬化型シリコン樹脂組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明者等が鋭意研究を行なった結果、硬化物の強度、特に曲げ強度及び硬度を向上させるためには、シリロキシサンの架橋密度を増大させること、及び、芳香環同士の $\pi-\pi$ 相互作用が重要であることを見出し、フェニル基及びアルケニル基を有する特定のオルガノシリロキシサンと、フェニル基を有する特定のオルガノハイドロジェンポリシリロキシサンとを付加硬化させることにより目的を達成できるとを見出し、本発明を完成させた。

【0008】すなわち、本発明は、

(A)平均組成式(1)



(式中、 $R^1$ はフェニル基、 $R^2$ は炭素原子数2~10のアル

ケニル基、R<sup>3</sup>はフェニル基及びアルケニル基以外の一つの炭化水素基、水酸基及びアルコキシ基より選択される一つの基であり、a、b及びcは、 $0.5 \leq a \leq 1.0$ 、 $0.2 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.8$ かつ $1.0 < a+b+c < 2.0$ を満足する正数である。)で表され、1分子中にフェニル基と2個以上のアルケニル基とを含有し、全Si原子に対する $\equiv \text{Si}-\text{R}^1$ 基及び $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位(R<sup>1</sup>はR<sup>1</sup>又はR<sup>2</sup>)を構成するSi原子の合計の割合が70mol%以上であるオルガノポリシロキサン 100重量部(B)平均組成式(2)



(式中、R<sup>1</sup>はフェニル基、R<sup>2</sup>はフェニル基以外の一つの炭化水素基、水酸基及びアルコキシ基より選択される一つの基であり、d、e及びfは、 $0.4 \leq d \leq 1.0$ 、 $0.5 \leq e \leq 0.8$ 、 $0.7 \leq f \leq 1.2$ かつ $1.8 < d+e+f < 3.0$ を満足する正数である。)で表される1分子中にフェニル基と2個以上のSiH基とを含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 1~100重量部

(C)ヒドロシリル化反応用触媒 有効量を含有することを特徴とする付加硬化型シリコン樹脂組成物を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳しく説明する。

一(A)成分—

本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物の必須成分である(A)成分は、平均組成式(1)



(式中、R<sup>1</sup>はフェニル基、R<sup>2</sup>は炭素原子数2~10のアルケニル基、R<sup>3</sup>はフェニル基及びアルケニル基以外の一つの炭化水素基、水酸基及びアルコキシ基より選択される一つの基であり、a、b及びcは、 $0.5 \leq a \leq 1.0$ 、 $0.2 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.8$ かつ $1.0 < a+b+c < 2.0$ を満足する正数である。)で表され、1分子中にフェニル基と2個以上のアルケニル基とを含有し、全Si原子に対する $\equiv \text{Si}-\text{R}^1$ 基及び $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位(R<sup>1</sup>はR<sup>1</sup>又はR<sup>2</sup>)を構成するSi原子の合計の割合が70mol%以上であるオルガノポリシロキサンである。

【0010】平均組成式(1)において、 $1.0 < a+b+c < 2.0$  (すなわち、 $2.0/2 \leq (4-a-b-c)/2 \leq 3.0/2$ ) から理解されるように、このオルガノポリシロキサンは分子中に $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位及び $\text{SiO}_2$ 単位を1種又は2種以上含有する分岐状あるいは3次元網目構造のものであり、 $\equiv \text{Si}-\text{R}^1$ 基のR<sup>1</sup>で示されるアルケニル基が平均組成式(2)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンの水素とヒドロシリル化反応をして分岐状あるいは3次元網目構造をさらに形成する。好ましくは $1.3 < a+b+c < 1.7$ である。また、このオルガノポリシロキサンはR<sup>2</sup> $\text{SiO}_{3/2}$ 単位を含んではいても、末端が $\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ で封鎖されていてもよい。

【0011】平均組成式(1)において、R<sup>1</sup>はフェニル基

であり、R<sup>2</sup>は炭素原子数2~10のアルケニル基であり、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基等が挙げられ、中でもビニル基が好ましい。

【0012】また、平均組成式(1)において、R<sup>2</sup>はフェニル基及びアルケニル基以外の一つの炭化水素基、水酸基及びアルコキシ基より選択される一つの基であり、該炭化水素基としては炭素原子数1~20、より好ましくは1~10の同一又は異なる置換又は非置換の1価炭化水素が挙げられ、このような炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等の飽和炭化水素基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のフェニル基を除くアリール基、ベンジリル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換炭化水素基、シアノ置換炭化水素等が挙げられ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等の非置換のアルコキシ基の他、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中で特に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基等である。

【0013】平均組成式(1)において、フェニル基の含有量を示すaは $0.5 \leq a \leq 1.0$ 、好ましくは $0.55 \leq a \leq 0.95$ である。フェニル基含有量がこの範囲より少ないと硬化物は必要な曲げ強度及び硬度が得られず、また多過ぎると硬化物は必要な硬度及び強度が得られないばかりに組成物の高粘度化による作業性の悪化という問題も出てくる。

【0014】平均組成式(1)において、アルケニル基の含有量を示すbは $0.2 \leq b \leq 0.5$ 、好ましくは $0.25 \leq b \leq 0.45$ である。bが0.2より少ないと反応硬化物には必要な曲げ強度及び硬度が得られず、0.5より多いと架橋点が多すぎるため反応硬化物が脆くなってしまふ。また、平均組成式(1)で表されるオルガノポリシロキサンは平均組成式(2)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンとヒドロシリル化反応して架橋構造を形成するということから、平均組成式(1)で表されるオルガノポリシロキサン1分子中にアルケニル基は少なくとも2個含まれている必要がある。

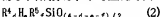
【0015】平均組成式(1)において、R<sup>3</sup>で表される一つの基の含有量を示すcは、付加硬化型シリコン樹脂組成物が適度な作業性を有するために必要な適度な粘度を有し、かつ、硬化後に良好な3次元網目構造を有するという点から $0.2 \leq c \leq 0.8$ 、好ましくは $0.25 \leq c \leq 0.7$ とする。

【0016】さらに、組成物の熱硬化物が必要な強度及び硬度を有するためには、a、b及びcが上記条件を満たし、さらに硬化物の架橋度、分岐度の尺度となる平均

組成式(1)で表わされるオルガノポリシロキサンを全Si原子に対する $\text{Si-R}^1$ 基及び $\text{HSiO}_{3/2}$ 単位( $\text{R}^1$ 又は $\text{R}^2$ )を構成するSi原子の合計の割合が70mol%以上、好ましくは75~95mol%であることが必要がある。

#### 【0017】—(B)成分—

本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物の必須成分である(B)成分は、平均組成式(2)



(式中、 $\text{R}^4$ はフェニル基、 $\text{R}^5$ はフェニル基以外の一価の炭化水素基、水酸基及びアルコキシ基より選択される一価の基であり、 $d$ 、 $e$ 及び $f$ は、 $0.4 \leq d \leq 1.0$ 、 $0.5 \leq e \leq 0.8$ 、 $0.7 \leq f \leq 1.2$ かつ $1.8 < d+e+f < 3.0$ を満足する正数である。)で表される1分子中にフェニル基と2個以上のSiH基とを含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。

【0018】平均組成式(2)において、 $\text{R}^4$ はフェニル基であり、 $\text{R}^5$ はフェニル基及び水素原子以外の一価の炭化水素基、水酸基及びアルコキシ基より選択される一価の基であり、該炭化水素基としては、炭素原子数1~20、より好ましくは1~10の同一又は異種の置換又は非置換の一価炭化水素が挙げられ、このような炭化水素基としては具体的に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等の飽和炭化水素基、トリル基、キリル基、ナフチル基等のフェニル基を除くアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換炭化水素基、シアロ置換炭化水素等が挙げられる。また、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等の非置換のアルコキシ基の他、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中で特に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基等である。

【0019】平均組成式(2)において、フェニル基の含有量を示す $d$ は $0.4 \leq d \leq 1.0$ 、好ましくは $0.5 \leq d \leq 1.0$ であり、 $d$ が0.4より少ないと反応硬化に必要な強度が得られず、また1.0より多い場合には硬化性が低下するため反応硬化物は必要な硬度及び強度が得られなくなる。

【0020】平均組成式(2)において、ケイ素原子結合水素原子含有量を示す $e$ は $0.5 \leq e \leq 0.8$ 、好ましくは $0.6 \leq e \leq 0.8$ であり、 $e$ が0.5より少ないと反応硬化物は必要な強度が得られず、また0.8より多いと架橋点が多すぎるため反応硬化物が脆くなってしまうばかりか、(A)成分との相溶性が低下する。また、(B)成分は(A)成分の架橋剤として作用するので1分子中に少なくとも2個以上のSiH基を含有していることが必要である。

【0021】平均組成式(2)において、 $\text{R}^5$ で表される一価の基の含有量を示す $f$ は、 $0.7 \leq f \leq 1.2$ 、好ましくは0.

$8 \leq f \leq 1.1$ とする。 $f$ が0.7より少ないと硬化物の硬度が不十分となり、1.2より多いと硬化物の硬度、強度が不十分となる。

【0022】平均組成式(2)において、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ はさらに $1.8 < d+e+f < 3.0$ 、好ましくは $2.0 < d+e+f < 2.5$ を満足するものである。(B)成分は(A)成分と混合した後に適当な作業性を持たせるために低粘度であることが好ましく、 $1.8 < d+e+f < 3.0$  (すなわち、 $1/2 \leq d+e+f \leq 2.2/2$ ) とすることによって直鎖構造が多くて低粘度とすることができる。なお、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの分子内に分岐構造を有していても特にかまわない。

【0023】(B)成分の配合量は(A)成分100重量部に対して、1~100重量部、好ましくは5~50重量部とする。また、(A)成分中のアルケニル基1molに対する(B)成分中のケイ素原子結合水素原子(即ち、SiH基)が0.5~3mol、特に0.7~2.0molとなる量であることが好ましい。

#### 【0024】—(C)成分—

(C)成分であるヒドロシリル化反応用触媒は(A)成分のアルケニル基と(B)成分のケイ素原子結合水素原子(即ち、SiH基)とのヒドロシリル化反応による架橋触媒となるもので、例えば、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセト等の白金系触媒、さらにパラジウム系触媒、ロジウム系触媒等の白金族金属系触媒が挙げられる。なお、このヒドロシリル化反応触媒は有効量(即ち、所謂触媒量)で用いられ、金属換算で通常(A)成分に対し1~500ppm、好ましくは2~100ppmである。

【0025】本発明の組成物には上記(A)~(C)成分に加え、硬化性、ポットライフを与えるためのヒドロシリル化反応制御剤や硬度・粘度を調節するための反応性又は非反応性の直鎖状又は環状の低分子オルガノポリシロキサン等を本発明の効果を損なわない範囲で添加してもよい。また、必要に応じて微粒子状シリカ、酸化チタン等の無機充填剤や顔料、難燃剤、耐熱剤、耐酸化劣化剤等を配合してもよい。

【0026】本発明の、付加硬化型シリコーン樹脂組成物は、硬化性や作業性等より500P以下、特に1~350Pであることが好ましい。

【0027】本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物は、加熱することにより速やかに硬化し、200℃で2時間熱硬化させた場合、その硬化物はJIS K6911に準じて測定した曲げ強度が29.4MPa(3.00kgf/mm<sup>2</sup>)以上、パーコール硬度計でJIS K7060に準じて測定した硬度がショアDで60以上となる。

【0028】本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物の硬化物がショアDで60以上の硬度を有するためには、(A)成分の全Si原子に対する $\text{Si-R}^1$ 基及び $\text{HSiO}_{3/2}$

単位(RはR<sup>1</sup>又はR<sup>2</sup>)を構成するSi原子の合計の割合が70mol%以上であり、かつ(B)成分のケイ素原子結合水素原子の含有量がSi原子1個に対して0.5-0.8 (0.5≤e≤0.8)という範囲にあることが必要であり、ショアD60以上の硬度を必要条件として(A)成分及び(B)成分のフェニル基の含有量を増やしていくことで29.4MPa(3.00kgf/mm<sup>2</sup>)以上、必要に応じて34.3MPa(3.5kgf/mm<sup>2</sup>)以上、さらには39.2MPa(4.0kgf/mm<sup>2</sup>)以上という高い曲げ強度が得られる。

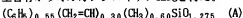
【0029】本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物を熱硬化させて得られる硬化物が所望の透明性を有するためには、(A)及び(B)成分は相溶性が良いことが必要であり、(A)成分と(B)成分の各屈折率が1.47~1.57の範囲にあることが好ましく、特に(A)成分と(B)成分の屈折率の差が0.08以下であることが好ましい。このような(A)成分、(B)成分及び(C)成分のみを配合した組成物を熱硬化して得られる硬化物は、波長589nmの透過率が85%以上の高透明なものとなる。

#### 【0030】

【実施例】以下実施例及び比較例にて、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。曲げ強度はJIS K 6911に準じて、硬度はJIS K 7060に準じてパーカー硬度計を用いたショアDで、屈折率はアッペル屈折計(アタゴは型1T)で、透過率は自記分光光度計(日立U-3400)で測定した。

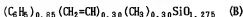
【0031】合成例1：アルケニル基含有ポリオルガノシリコンの合成

フェニルトリクロロシラン54.0g(55mol%)、ジメチルジクロロシラン24.7g(15mol%)及びメチルビニルジクロロシラン148.4g(30mol%)の混合物を、フラスコ内であらかじめ80℃に加熱した水500g及びトルエン200gの混合溶媒に撹拌しながら1時間かけて滴下し、滴下終了後さらに2時間加熱させて共加水分解縮合物のトルエン溶液を得た。この溶液を静置して室温まで冷却した後、分離した水層を除去し、引き続き水を混合して撹拌後静置し、水層を除去するという水洗浄操作をトルエン層が中性になるまで行ない、反応を停止させた。得られたポリオルガノシリコンのトルエン溶液をろ過し、不純物を除去し、さらに、減圧蒸留によってトルエンを除去し、下記平均組成式(A)で表され、屈折率が1.5263のアルケニル基含有ポリオルガノシリコン125gを得た。



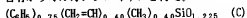
【0032】合成例2：アルケニル基含有ポリオルガノシリコンの合成

合成例1と同様の手順でフェニルトリクロロシラン55mol%、ジフェニルジクロロシラン15mol%、メチルビニルジクロロシラン30mol%の共加水分解によって、下記平均組成式(B)で表され、屈折率が1.5569のアルケニル基含有ポリオルガノシリコンを得た。



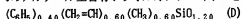
【0033】合成例3：アルケニル基含有ポリオルガノシリコンの合成

合成例1と同様の手順でフェニルトリクロロシラン45mol%、ジフェニルジクロロシラン15mol%、メチルビニルジクロロシラン40mol%の共加水分解によって、下記平均組成式(C)で表され、屈折率が1.5450のアルケニル基含有ポリオルガノシリコンを得た。



【0034】合成例4：アルケニル基含有ポリオルガノシリコンの合成

合成例1と同様の手順でフェニルトリクロロシラン40mol%、メチルビニルジクロロシラン60mol%の共加水分解によって、下記平均組成式(D)で表され、屈折率が1.5070のアルケニル基含有ポリオルガノシリコンを得た。



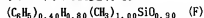
【0035】合成例5：アルケニル基含有ポリオルガノシリコンの合成

合成例1と同様の手順でメチルトリクロロシラン10mol%、フェニルトリクロロシラン40mol%、ジメチルジクロロシラン42mol%、メチルビニルジクロロシラン8mol%の共加水分解によって、下記平均組成式(E)で表され、屈折率が1.5150のアルケニル基含有ポリオルガノシリコンを得た。



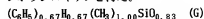
【0036】合成例6：オルガノハイドロジェンポリシリコンの合成

1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン53.6g(22mol%)、ジフェニルジメチルシロキサン195.2g(44mol%)及び1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン144.0g(33mol%)を仕込んだフラスコに10℃にて濃硫酸17.8g、純水15.4gを順次添加し12時間撹拌して加水分解及び平衡化反応をさせた。この反応液に水5.9g、トルエン195.8gを加えて撹拌し反応を停止させた後、水を混合して撹拌後静置し、水層を除去するという水洗浄操作をトルエン層が中性になるまで行なった。さらに、減圧蒸留によってトルエンを除去し得られたオルガノハイドロジェンポリシリコンをろ過し、不純物を除去して下記平均組成式(F)で表され、屈折率が1.4904のオルガノハイドロジェンポリシリコン314gを得た。



【0037】合成例7：オルガノハイドロジェンポリシリコンの合成

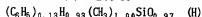
合成例6と同様の手順で1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン29mol%、ジフェニルジメチルシロキサン57mol%、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン14mol%の加水分解及び平衡化反応によって、下記平均組成式(G)で表され、屈折率が1.5201のオルガノハイドロジェンポリシリコンを得た。



【0038】合成例8：オルガノハイドロジェンポリシリ

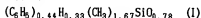
## ロキサン合成

合成例6と同様の手順で1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン11mol%、ジフェニルジメチルシロキサン21mol%、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン68mol%の加水分解及び平衡化反応によって、下記平均組成式(H)で表され、屈折率が1.4353のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを得た。



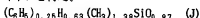
## 【0039】合成例9：オルガノハイドロジェンポリシロキサン合成

合成例6と同様の手順でヘキサメチルジシロキサン12mol%、ジフェニルジメチルシロキサン50mol%、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン19mol%、オクタメチルシクロテトラシロキサン19mol%の加水分解及び平衡化反応によって、下記平均組成式(I)で表され、屈折率が1.4630のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを得た。



## 【0040】合成例10：オルガノハイドロジェンポリシロキサン合成

合成例6と同様の手順でヘキサメチルジシロキサン31mol%、ジフェニルジメチルシロキサン31mol%、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン38mol%の加水分解及び平衡化反応によって、下記平均組成式(J)で表され、屈折率が1.5528のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを得た。



## 【0041】実施例1

合成例1で得た(A)で示されるアルケニル基含有ポリオルガノシロキサン100重量部と合成例6で得た(F)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン25.1重量部、サーフィノール61(日信化学製の反応制御剤)を0.5重量部、PL52(信越化学製の白金触媒)0.5重量部を混合し、粘度125ポイズの付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。

【0042】これを脱泡後、長さ100mm×幅4mm×厚さ10mmの金型に流しこみ、そのまま200℃で30分間硬化させた。これを金型から取りだし200℃で90分間ポストキュアを行なった。得られた硬化物は曲げ強度が32.0MPa(3.25kgf/mm<sup>2</sup>)、ショアD硬度が70であり、波長589nmの透過率が90.7%であった。

## 【0043】実施例2

合成例1で得た(A)で示されるアルケニル基含有ポリオルガノシロキサン100重量部と合成例7で得た(G)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン36.8重量部、サーフィノール61を0.5重量部、PL52(信越化学製の白金触媒)0.5重量部を混合し、付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。

【0044】これを脱泡後、長さ100mm×幅4mm×厚さ10mmの金型に流しこみ、そのまま200℃で30分間硬化させ

た。これを金型から取りだし200℃で90分間ポストキュアを行なった。得られた硬化物は曲げ強度が31.7MPa(3.23kgf/mm<sup>2</sup>)、ショアD硬度が64であり、波長589nmの透過率が90.1%であった。

## 【0045】実施例3

合成例2で得た(B)で示されるアルケニル基含有ポリオルガノシロキサン100重量部と合成例7で得た(G)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン31.3重量部、サーフィノール61を0.5重量部、PL52(信越化学製の白金触媒)0.5重量部を混合し、粘度250ポイズの付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。

【0046】これを脱泡後、長さ100mm×幅4mm×厚さ10mmの金型に流しこみ、そのまま200℃で30分間硬化させた。これを金型から取りだし200℃で90分間ポストキュアを行なった。得られた硬化物は曲げ強度が44.1MPa(4.50kgf/mm<sup>2</sup>)、ショアD硬度が67であり、波長589nmの透過率が86.2%であった。

## 【0047】実施例4

合成例3で得た(C)で示されるアルケニル基含有ポリオルガノシロキサン100重量部と合成例7で得た(G)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン43.2重量部、サーフィノール61を0.5重量部、PL52(信越化学製の白金触媒)0.5重量部を混合し、粘度49ポイズの付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。

【0048】これを脱泡後、長さ100mm×幅4mm×厚さ10mmの金型に流しこみ、そのまま200℃で30分間硬化させた。これを金型から取りだし200℃で90分間ポストキュアを行なった。得られた硬化物は曲げ強度が39.9MPa(4.07kgf/mm<sup>2</sup>)、ショアD硬度が68であり、波長589nmの透過率が89.7%であった。

## 【0049】比較例1

合成例4で得た(D)で示されるアルケニル基含有ポリオルガノシロキサン100重量部と合成例6で得た(F)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン52.5重量部、サーフィノール61を0.5重量部、PL52(信越化学製の白金触媒)0.5重量部を混合し、付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。

【0050】これを脱泡後、長さ100mm×幅4mm×厚さ10mmの金型に流しこみ、そのまま200℃で30分間硬化させた。これを金型から取りだし200℃で90分間ポストキュアを行なった。得られた硬化物は曲げ強度が21.4MPa(2.18kgf/mm<sup>2</sup>)、ショアD硬度が75であり、波長589nmの透過率が89.5%であった。

## 【0051】比較例2

合成例1で得た(A)で示されるアルケニル基含有ポリオルガノシロキサン100重量部と合成例8で得た(H)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン16.9重量部、サーフィノール61を0.5重量部、PL52(信越化学製の白金触媒)0.5重量部を混合し、付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。

【0052】これを脱泡後、長さ100mm×幅4mm×厚さ10mmの金型に流しこみ、そのまま200℃で30分間硬化させた。これを金型から取りだし200℃で90分間ポストキュアを行なった。得られた硬化物は濁っており、曲げ強度が24.8MPa(2.53kgf/mm<sup>2</sup>)、ショアD硬度が64であった。

#### 【0053】比較例3

合成例1で得た(A)で示されるアルケニル基含有ポリオルガノシロキサン100重量部と合成例9で得た(I)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン66.6重量部、サーフィノール61を0.5重量部、PL52(信越化学製の白金触媒)0.5重量部を混合し、付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。

【0054】これを脱泡後、長さ100mm×幅4mm×厚さ10mmの金型に流しこみ、そのまま200℃で30分間硬化させた。これを金型から取りだし200℃で90分間ポストキュアを行なった。得られた硬化物は曲げ強度が20.4MPa(2.08kgf/mm<sup>2</sup>)、ショアD硬度が50であり、波長589nmの透過率が86.2%であった。

#### 【0055】比較例4

合成例5で得た(E)で示されるアルケニル基含有ポリオルガノシロキサン100重量部と合成例10で得た(J)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン30重量部、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>=CH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiOSi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>=CH)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>重量部、サーフィノール61を0.5重量部、PL52(信越化学製の白金触媒)0.5重量部を混合し、付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。

【0056】これを脱泡後、長さ100mm×幅4mm×厚さ10mmの金型に流しこみ、そのまま150℃で5分間硬化させた。これを金型から取りだし180℃で120分間ポストキュアを行なった。得られた硬化物は曲げ強度が14.7MPa(1.50kgf/mm<sup>2</sup>)、ショアD硬度が70であり、波長589nmの透過率が88.5%であった。

【0057】上記の実施例及び比較例に使用した各ポリシロキサン及び各硬化物のパラメータを表1に示した。

#### 【0058】表1

	曲げ強度 MPa (kgf/mm <sup>2</sup> )	シ ア D	a	b	c	=Si-MP+ HSiO <sub>2</sub> (mol%)	d	e	f
実施例1	32.0(3.28)	70	0.65	0.30	0.60	85	0.40	0.80	1.00
実施例2	31.7(3.23)	64	0.55	0.30	0.60	85	0.67	0.67	1.00
実施例3	44.1(4.50)	67	0.85	0.30	0.30	85	0.67	0.67	1.00
実施例4	39.9(4.07)	68	0.75	0.40	0.40	85	0.67	0.67	1.00
比較例1	21.4(2.18)	75	0.40	0.60	0.60	100	0.40	0.80	1.00
比較例2	24.8(2.53)	64	0.55	0.30	0.60	85	0.13	0.58	1.00
比較例3	30.4(3.08)	80	0.55	0.30	0.60	85	0.44	0.38	1.67
比較例4	14.7(1.50)	70	0.40	0.08	1.02	88	0.35	0.63	1.88

#### 【0059】

【発明の効果】本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物を硬化した硬化物は、透明で、高強度特に高曲げ強度

を有し、かつ高硬度である。したがって、電気・電子機器、OA機器、精密機器等の各種分野で有効に用いられる。

フロントページの続き

(72)発明者 坂垣 明成  
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内

Fターム(参考) 4J002 CP04X CP14W CP16W DD076  
DE196 GP01 GQ00